



TITLE:

炭酸の同化

AUTHOR(S):

八木, 三郎

CITATION:

八木, 三郎. 炭酸の同化. 物理化学の進歩 1937, 11(6): 515-533

ISSUE DATE:

1937-12-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46125>

RIGHT:

炭 酸 の 同 化

八 木 三 郎

〔I〕 緒 言

緑植物が日光に依つて、空中の炭酸瓦斯と水とから炭水化物を作る、これを炭酸の同化と云ふ。

此の



なる反応は、吸熱且つエネルギー蓄積光化学反応である。かくして植物は地球上に注がれる太陽のエネルギーを、食物や燃料等の複雑なる形で、ポテンシャルエネルギーとして蓄積する。

かく重要な同化作用は、Stephan Hales (1707) 以来 Priestley, Ingenhousz, Senebier, de Soussure 等の科学者に依り研究され來つた。又この反応に關する多くの機構も提唱されてゐるが、未だ決定を見るに判らない。1864年 Baeyer は初めて、中間體として、フオルムアルデハイドを生じ、後に炭水化物に重合するといふ説を出した。植物中に遊離して存在するフオルムアルデハイドは必ずしも同化作用の中間體とは云ひ得ず、むしろ Spoehr,¹⁾ Hoore, Webster²⁾ は植物体内の物質が紫外線又は日光に依る光分解物であると云ひ、逆に Kleins,³⁾ Werner 等同化作用の中間體であると考へる人もある。又フオルムアルデハイドを植物に與へると、⁴⁾ 一部は利用して、糖類に重合するが、過量は反つて害をなす。

Baly⁵⁾ Heilbron, Barker 等は石英管中で水と炭酸ガスに紫外線を當て、直接フオルムアルデハイドの生ずる實驗をして居り。又 N. Dahr⁶⁾ は雨水中にその存在を検出し、それは空中に於いて、水蒸氣と炭酸ガスから太陽光線の作用に依り生ずると述べてゐる。然し最近 Baly⁷⁾ 等は同化作用の直接生成物は、フオルムアルデハイドではなく、炭水化物であり、フオルムアルドハイドは、二次的に生ずると論じてゐる。何れにしても、自然に行はれる同化作用が、これら實驗室での反応と同一のものとは考へられずさらに複雑な経過を以つて進行する。以下これについて詳説する。

〔II〕 植物の同化作用に關する諸實驗

a) 同化作用係數

同化作用に於いて、葉に吸収される炭酸ガスの體積と、發生する酸素の體積との比は、この反應の機構を考へる上に重要な因子をなす。

$$\frac{\text{吸収される CO}_2 \text{ の體積}}{\text{發生する O}_2 \text{ の體積}} = P$$

この P を同化作用係數⁸⁾ と云ふ。この逆數は即ち生物の呼吸係數である。植物体内では、呼吸作用と同化作用とが同時に行なはれる故に、P を測定するに當つて、此等兩作用を分離することは、實驗上困難があるが、①光中及び暗中で瓦斯交換の比較。即ち光中では、呼吸作用及び同化作用同時に起り、暗中では呼吸作用のみであることに基付く。②同化作用に對する毒作用を利用し。③二つの實驗を併行し、一は水のみ、他は水酸化バリウムを入れ、呼吸作用の結果生ずる炭酸ガスを除去し、實驗後兩者の CO₂ と O₂ との量を比較し。④ Chlorophyll 含量の大小二種の葉での同化作用収量の比較。等々の方法を用ひて、この同化作用數量を決定す

る。Willstätter 及び Stoll に依れば CO_2/O_2 は $10^\circ\sim 35^\circ\text{C}$ の範囲では、一定で且正確に 1 に等しいことを観測した。 CO_2 の還元により生ずると豫想される物質に就いて、吸収される CO_2 と発生する O_2 の比を表はす。

第 一 表 ⁹⁾							
物 質	蟻酸	酢酸	グリオギザリン酸	グリコール酸	マレイン酸	グリコールアルデハイド	フオルムアルデハイド
同化作用係数	2.0	4.0	2.0	1.33	1.33	1.0	1.0

この表に依り、同化作用係数が厳密に 1 である物質は、グリコールアルデハイド、フオルムアルデハイドが又は一般に $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ なる炭水化物であることは確かであるが、果してそれが何れであるかは之のみでは決定されぬ。

b) 葉に於けるエネルギー関係

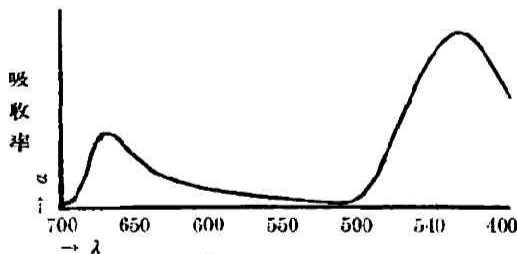
若し葉の表面 1cm^2 に、太陽光線のエネルギーが毎秒 0.8cal が照射されるとし、其の吸収率を 0.789 、 1cm^2 の重量を 0.020gr. 、比熱を 0.879 とすれば

$$\frac{0.8 \times 0.78}{0.02 \times 0.879} = 35.4$$

即ち葉は毎秒 35.4°C の割合で温度が上昇¹⁰⁾ することになる。この熱を消散するために、水の蒸発及び同化作用等の吸熱変化が起る。

Warburg と Negelein¹¹⁾ の研究に依れば、吸収されるエネルギー E と、同化作用に利用されるエネルギー U (但し $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2 - 112\text{Kcal}$ なる反應を假定し、且 O_2 発生量より計算して) の比 U/E は、同化作用のエネルギー効率であり、此の値は吸収される光の強度が大になると減少し、強度が小になると共に増大し、極限值に達する。又此の値は作用する光の波長に依つても變化する。同化作用に於いて、 22.4% の O_2 を生ずるに、 112Kcal を要すると假定し、各波長に於ける効率の極大値は第二表の如し。

第 二 表	
波長 $\mu\mu$	$\Phi_0 \left[\frac{\text{cal}}{\text{cal}} \right] \times 100$
660	59
578	53.5
546	44.4
436	34



第 一 圖

炭酸同化に於ける效率は、波長の減するに従ひ減少し、強い吸収のある赤では、最も吸収の少ない緑より大である。然るにこれは最も吸収の大である青よりも猶大である。即ち同化作用のエネルギー効率と、Chlorophyll の光の吸収との間には何等の関係がない。

次に量子論より、光に依り還元せられる炭酸瓦斯分子数 n は、吸収した光量子数に比例する。 Q を吸収した光のエネルギーとせば、

$$n = k \frac{Q}{h\nu} \dots\dots\dots (1)$$

但し吸収された量子は、總て反應に使用されると考へる。(1) より異なる波長での收量は其の波長に比例する故

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \dots\dots\dots (2)$$

φ は収量, λ は波長.

(2)式にそれぞれ測定値を代入せば,

$$\frac{\varphi_{660}}{\varphi_{578}} = 1.13 \qquad \frac{660}{578} = 1.14$$

この関係は赤と黄に對しては、近似的に成立す。然し青と黄では、

$$\frac{\varphi_{578}}{\varphi_{436}} = 1.55 \qquad \frac{578}{436} = 1.32$$

は一致しない。青に於ける収量は、(1)に依り考へられるよりも小である。この値は明らかに測定誤差の範圍外にある。この差違は次の如く説明される。赤と黄の光線は Chlorophyll のみが吸収し同化作用のみが起り、青の場合には、黄色の色素も光を吸収し、且つこれは同化作用を起さぬためである。

猶(1)に於いて k は、即ち一つの光量子で還元される炭酸分子の數、逆に $1/k$ は一個の炭酸を還元するに必要な光量子數である。(1)より

$$\frac{n}{N_0} = k \frac{Q}{h\nu N_0}$$

$$\therefore k = \varphi_0 h\nu N_0$$

こゝに φ_0 は 1cal に依り還元される炭酸のモル數、及び N_0 は Avogadro's number,

第 三 表

波長 $\mu\mu$	$\varphi_0 \left[\frac{\text{Mole}}{\text{cal}} \right]$	$N_0 h\nu$	k	$1/k$
660	5.25×10^{-6}	43000	0.226	4.4
578	4.75	49200	0.234	4.3
436	3.01	65100	0.196	5.1

即ち一個の炭酸分子を還元するに、赤と黄とでは4量子を、青では5量子を必要とする。

c) 同化作用の温度係數

Warburg¹²⁾ は unicellular alga *chlorella* を用ひて、同化作用の温度係數を温度 10°C の上昇に對する収量の變化を以つて表はしてゐる。

第 四 表

温度差	5~10°	16~25°	5.4~10°	10~20°	20~30°	15~25°	25~32°
Q_{10}	4.7	2.0	4.3	2.1	1.6	1.06	1
光の相對強度	16	16	45	45	4.5	1.8	1

表より、同化作用の温度係數は、温度の上昇と共に小になり、且つ光の強度の小なる時は約 1 になる。同化作用の温度係數が温度の上昇に依り變化することより、同化作用には少くとも二種の即ち光反應及び熱反應が含まれてゐることが解る。光の強いときは 15~25° 迄の間で、反應の速度は 2 倍になる。此の際は、熱反應が全反應の速度を支配してゐる。この暗黒熱反應を“Blackman 反應”と稱す。光の弱い場合には、15~25° の間で、反應は温度に無關係になる。かゝる條件のもとでは、光反應の速度が遅く、全反應の速度を支配してゐる故と考へられる。Matthaei の研究に依れば、同化作用は 36° を越え、収量が減少す。即ち適應温度の限界がある。又低温で特に反應速度が減少する點に關しては後に述べる。

Willstätter¹⁴⁾ 及び Stoll は Chlorophyll 含量の多少に依る温度係数の変化を見た。Chlorophyll 含量の小なる葉では、その大なる葉に比して、温度の上昇に依る収量の増加の割合は少い。例へば *ulmus* で、Chlorophyll 含量の小なるものは 15~25° の範囲での温度係数は 1.34 で、大なる葉では 1.53 である。この事實は、前者では、光反応の速度が全反応の速度を支配するために温度係数が小さく、後者はその逆で光反応は比較的速かに進行し、熱反応が速度を決定するためと説明してゐる。

d) 同化作用の熱反応に対する毒作用

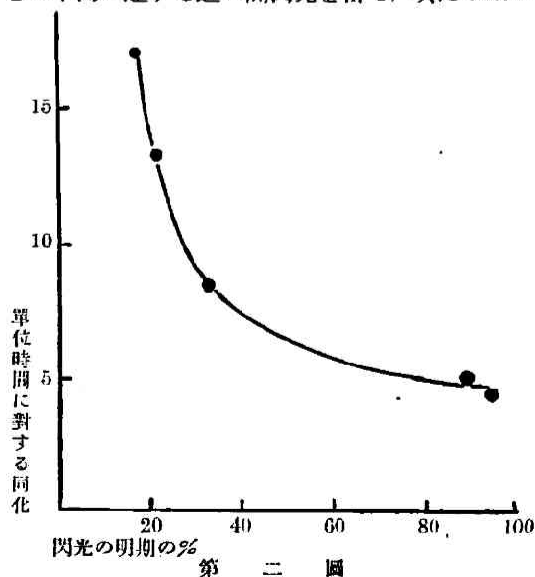
同化作用が低温 (0~5°) で非常に反応の速度が小なることは前に述べた。この他に種々な毒物¹⁴⁾ HCN, H₂S, NH₂OH, JCH₂COOH, CO 等に依つて反応の速度が減少する。光の強度の大なるとき、毒化物のある量で同化作用の速度を半分にすることが出来る。同じ條件で光の強度の小なるときは、何等速度は低下しない。この事實よりして、此等毒物は光反応には影響せず、熱反応に影響を及ぼすものと考へられる。此等の事實は丁度 Katalase に依る過酸化水素の分解反応と非常によく類似してをり、且つ同化作用を行ふ葉には必ず多量の Katalase を含むでをり、又 Katalase の化學作用として、今日迄の處過酸化水素を分解する作用以外に發見されない等の事實に依り、Willstätter¹⁵⁾ と Stoll は “Blackman Reaction” は中間生成體として生ずる過酸化水素が Katalase に依り分解される酵素反応であると考へてゐる。

猶同化作用は其の他種々なる原因に依り影響を受ける。例へば高温では炭酸の溶解度が低下する。Brown と Escombe は同化作用をする葉は、新しい苛性加里の濃厚溶液と同じ速度で炭酸瓦斯を吸収すると云ふ實驗をしてゐる。然し空中での炭酸瓦斯の濃度は 0.031% 以下であり、かゝる稀薄なる瓦斯を有効に吸着して、著しい同化作用能力を示すのは驚く可きことである。

e) Emerson¹⁶⁾ と Arnold の斷續光源に於ける研究

前に述べた如く、同化作用には光反応と、Blackman 反応と稱する暗黒反応がある。故に若し連續光源を用ひずに、實驗の條件、即ち Chlorophyll の含量、炭酸の濃度、温度等に對して相應して、或る時間光反応が起り、それが終了して平衡に達する迄の間閃光を當て、次に Blackman 反応が完結して、Chlorophyll が光反応を起しうる状態に復元する迄暗黒にする様な斷續光源を使へば、一定光量に對する同化作用の収量は、連續光源の場合より大になる筈である。即ち連續光源の場合暗黒反應の進行中光のエネルギーは、反應に利用されず、熱となつて浪費されてゐる。但し一定光量に對する収量の増加は閃光の毎秒の回數と、明期の繼續期間の比を適當な割合にすれば、最も能率のよい條件を見出し得る。かくして與へられた光の強度に於いて、明期内で生じた中間體を完全に除去するに必要な暗期の最小時間を決定しうる。

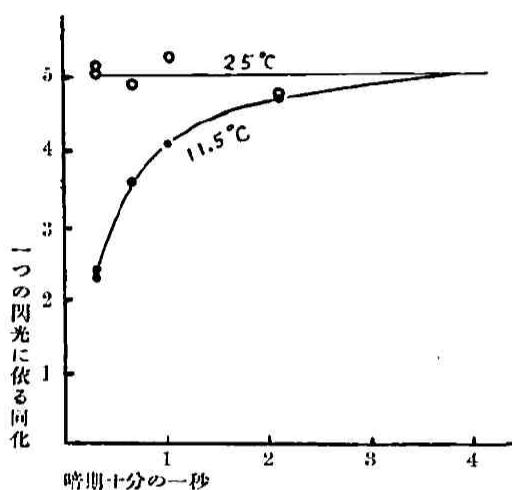
第二圖で、横軸には、明期と暗期の比



第二圖

を%で現はし、縦軸には、単位光量に対する収量を示す。猶閃光の回数は毎秒50である。95%の明期、即ち殆んど連続光源に近い場合には、収量は4.4、17%の明期では17.7で400%の収量増加である。50cycleであるから1cycleは0.02秒でその17% 0.0034秒が明期で0.0166秒が暗期である。Warburgの實驗では明暗期共に0.038秒でこの圖での50%の點に相當する。この曲線を延長して、即ちもつと明期を短くすれば、更に収量が大になることが豫想される。この實驗より、一定光量に対する収量の増加は、閃光の回数と明暗期の繼續時間比に依つて増減する。

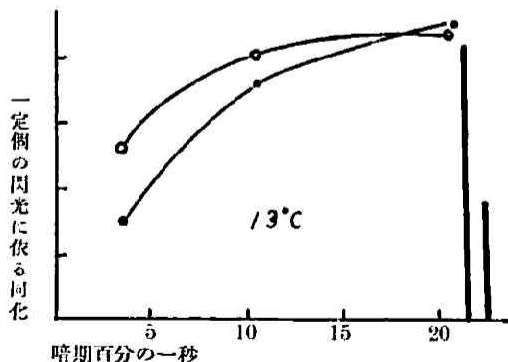
第三圖は一個の閃光に依る同化作用の収量が、暗期の長短に依つて如何に變化するかを示す。



第三圖

横軸は暗期を $\frac{1}{10}$ 秒で示し、縦軸は一個の閃光に依る収量を示す。25°Cでは0.04秒で光反應の生成物を完全に除去し得、0.4秒にしても變化なく。11.5°Cは0.04秒では収量少く、0.4秒になつて初めて25°Cの場合と同じ収量を示す。低温でのBlackman反應の速度の遅いことは、光反應の中間體が、Blackman反應以外の偶發分解のないことを示す。即ち若し光反應の生成物が、偶發分解によつても、分解するならば、それに依る消失は、25°Cの場合0.03秒11.5°Cの場合0.4秒以後は同じであるべく、即ち偶發分解の溫度係数はBlackman反應のそれと同一になる。かゝる事はあり得ず、結局偶發分解は起らぬと考へるべきである。又これはHCNに依るBlackman反應の妨害作用に於いても證明される。即ちHCNがBlackman反應及び偶發分解の兩者に同様の効果を持つとは考へられぬ。

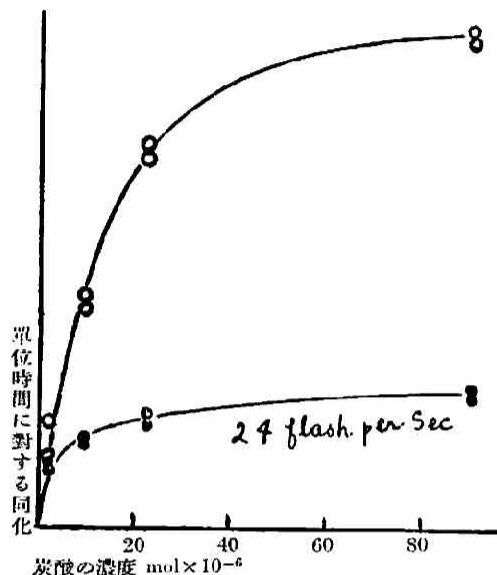
第四圖はBlackman反應がHCNによる速度減少に對する暗期の影響を見る。曲線の空間はHCNを含まぬ場合、黒點は1ℓ中 1.14×10^{-2} molを含む場合である。縦の棒は連続光源の際、HCNの同量が速度減少する割合を高きで示した。その比は60%である。断續光では暗期が長くなれば、圖で0.2秒以後では、兩曲線合致しHCNの効果は見られぬ。故に光反應の生成物が何であらうと、第三圖で11.5°Cでは0.4秒は安定であり、Blackman反應に依つてのみ分解されることが分る。



第四圖

光反應がChlorophyllのみの活性化であるか、又はChlorophyllとCO₂の兩者が作用するかを見る。若し前者の假定よりすれば、CO₂の濃度が減少しても、一個の閃光に依る収量には影響しない筈であるが、光反應の生成體とCO₂とが反應すべきであるから、暗期には長時間を要する。一方後者の假定ではCO₂の濃度

が低下すれば、一個の閃光に對する收量は減じ、暗期の時間には影響しない。依つて連続光源の場合と断続光との場合の CO_2 の濃度の變化に依る影響を見る。第五圖で空圖は連続光源の



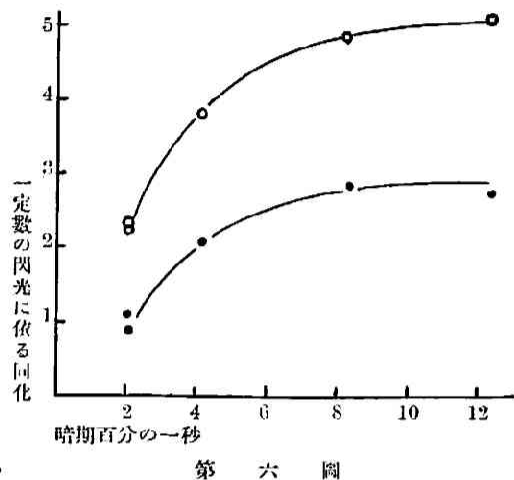
第五圖

場合、黒點は断続光源の場合である。兩曲線は同じ型であり、且つ大體同じ CO_2 の濃度で飽和に達する。

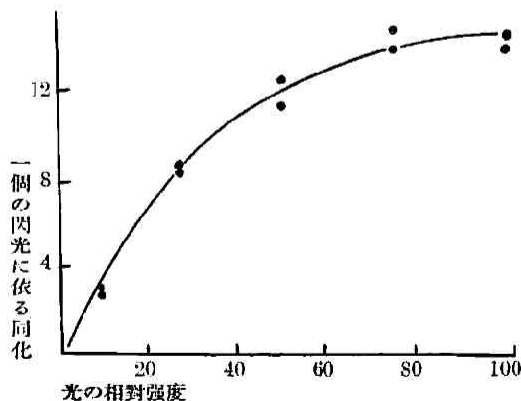
一方断続光源に於いて、 CO_2 の濃度の異なる場合の暗期の影響を見る。第六圖で空圖は CO_2 の濃度が $71 \times 10^{-6} \text{mol}$ 、黒點は $4.1 \times 10^{-6} \text{mol}$ の場合である。二つの曲線は0.08秒の後は横軸に平行になり、下の曲線が上の曲線と交はることはない。即ち CO_2 の濃度の低い場合は、暗期に關係なしに、濃度の異なる場合と同じ收量をうることなく、又光化學反應の生成體の量の多少には關係なしに、同時間で暗黒反應を終了する。云ひ換へれば、 CO_2 の濃度の大小は暗黒反應の時には關係なく、光反應に關係することを示す。即ち、 CO_2 と Chlorophyll が CO_2 と暗黒で結合し、その Chlorophyll と CO_2 との複合物が光で活性化され、その光反應生成體が Blackman 反應をなすと考へるべきである。

猶 thymol, Phenylurethane 等は光反應を妨害すると云ふ實驗がある。

第七圖は光の強度の増加と1個の閃光に對する同化作用收量との關係圖である。光が或る強度以上になると曲線は横軸に平行になり、即ち光飽和の現象が起る。即ちか



第六圖

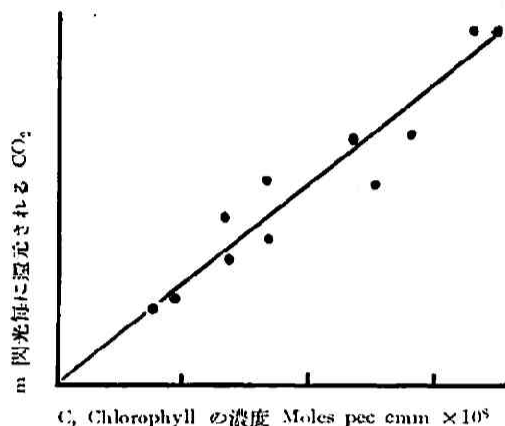


第七圖

ゝる場合には光反應が非常に速くなり、光反應に必要な4量子は短時間で獲得され、それ以上光を強くしても Blackman 反應に要する時間のみとなり、過剰の光量子は熱になり反應に使用

されぬと説明してゐる。

此の光飽和の際の最大の収量と、その際使用した Chlorophyll との比は、1 個の閃光で還元される CO_2 の量と Chlorophyll の分子数との比である。この比は種々含量の異なる Chlorophyll に就いて實驗を行つた結果、第八圖に示す如く、ほぼ一定であり、直線的關係をうる。故に1個



第 八 圖

の CO_2 を還元するに一定個の Chlorophyll を要し、その比は 1:1 でなく直線の傾斜より計算して、1:2480 となり、即ち CO_2 分子1個を還元するのに Chlorophyll の2480 個が協力して作用することになる。此の一群の Chlorophyll を同化作用單位 (Assimilation Unit) と稱す。

此同化作用單位に對して、J. Franck¹⁷⁾ と K. F. Herzfeld は次の如き根據を擧げてゐる。

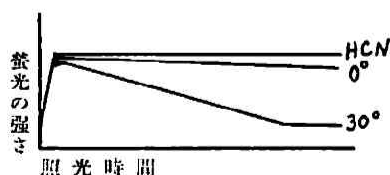
1. 光の強度の小なるとき、酸素の發生する誘導期間の小なることである。Warburg に依れば1個の酸素分子の發生するのに4量

子を必要とする。例¹⁸⁾ へば光飽和で、100 個の Chlorophyll 分子中の1個以下が、1 個の閃光中に1 個の光量子を吸収する確率は 10^{-2} である。故に1 個の Chlorophyll で4 個の光量を吸収する確率は 10^{-8} となり、1 個の CO_2 を還元するのに4量子を要する故に、Chlorophyll 10^{10} 個で 1cmm の酸素を出すには約1年間を要する。事實はこの實驗の條件では3分である。

2. CO_2 が充分過剰にある際、光飽和の現象が豫想より遙かに少なる光の強度で起ることである。光飽和の際の最大収量の半分の収量を得る光の強さでは、光反應と暗黒反應との速度が等しく、後者の速度は實驗的に0.02秒であるから光反應の速度も實驗的に計算することが出来る。この速度が非常に大であるから、同化作用單位全體で4量子を得たとき1個の炭酸が還元されると考へるべきである。猶これに就いては後に述べる。

f) Chlorophyll の螢光

永く暗中に置いてあつた葉に光を當てると、赤い螢光を出す。又 Chlorophyll のアルコール又はアセトン抽出物も同様に螢光を出す。それは Chlorophyll の分子内に弛く結合した水素が2 個あり、それが光を吸収して容易に解離する。それが再結合する際のエネルギーが赤の螢光となり、從つて結合のエネルギーは約 41.5Kcal となる。第九圖で 30°C の場合葉中に存在する酸素が解離した H 原子を取り再結合を妨げる爲に螢光は弱いが、その酸素の濃度が減すると共に螢光は序々に強くなり、極大に達す。然し細胞内の酸素が滲透し來たり、又は同化作用の結果生ずる酸素のために、再び螢光は減衰し遂に平衡に達して、以下同化作用を繼續して行く。初めより酸素を充分取去つて置いた場合又は、低温や青化物で熱反應を妨害すると、酸素の濃度の小なるために螢光は極大後減衰せず繼續する。



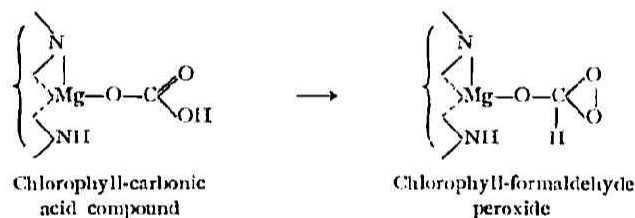
第 九 圖

Chlorophyll の有機溶媒²⁰⁾ 中では Chlorophyll が分子状に分散してゐるために螢光を出す。水溶液ではコロイド状になるので螢光を出さぬ。葉も又螢光を出す故に Chlorophyll は葉中では分子状に存在すると考へられる。Emerson と Arnold の實驗に示せる如く、2500個の Chlorophyll が同化作用單位をなすと云ふ説と矛盾する様である。J. Weiss²¹⁾ は Chlorophyll の作用に2種ありて、一つは炭酸を還元する作用、他は細胞を形成する蛋白の内部にありて、光を吸収しそのエネルギーを電子振動のエネルギーとして貯蔵し、その蛋白の内部から偶然その表面に出たる際 (Chlorophyll は蛋白の表面に分子状に吸着されて居る考へ) 炭酸を還元する。この2種の Chlorophyll 數の比が丁度同化作用單位に相當し、その値を約500なりと述べてゐる。

[III] 同化作用に関する諸定理

a) R. Willstätter²²⁾ 及び A. Stoll の機構

炭酸又は炭酸化合物が、Chlorophyll 分子の中心にある Mg の鹽基性に依り、それに結合し、過酸化物型の原子配列を作る。此の不安定なる結合が、光のエネルギーを吸収して、



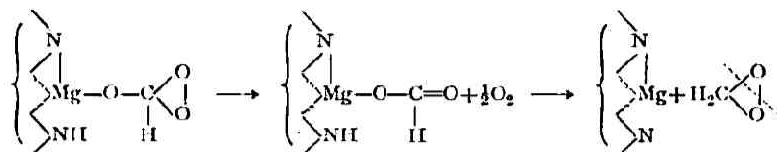
Chlorophyll 分子内の振動が CO_2 に移行し、その原子結合を弛め、反應を起し得る様になる。

Chlorophyll 分子内の2個の離れ易い酸素原子が Chlorophyll から離れ、Chlorophyll-a のときは環状ケトンに、Chlorophyll-b のときはアルデハイドになる。これは弱い還元剤で元の第一アルコールになり、Chlorophyll は元の状態に戻る。かゝる容易に脱水素し、又逆に水素加しうる Chlorophyll の特性は、同化作用に於いて、水素原子の運搬體としての役割をなし、 CO_2 が水素原子の受働體となる。

炭酸から、炭水化物迄還元されるには、二つの酸素原子が取られねばならぬ。酸素原子の一つ少い化合物は蟻酸で、未だ酸として、Chlorophyll の Mg に結合してゐる。二つの酸素原子を消失すると、フォルムアルデハイドとなり、酸の性質を持たず、Mg との結合力は無く、新しい炭酸で置換される。

脱水素 Chlorophyll が元の Chlorophyll に還元する爲の水素は水から取る。即ち Chlorophyll が光の作用で $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH} (\text{H}_2\text{O}_2)$ に従つて、水の分解に依る水素を得る。Willstätter に依れば H_2O_2 も又 Chlorophyll を脱水素する性質がある。故に直に $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ に分解しなければ、Chlorophyll の還元を妨害する。

Blackman と Matthaei に依れば、強い光で CO_2 過剰にある際同化作用は非常に温度で影響される。Willstätter 及び Stoll は、この觀測を立證し、且種々の研究に基いて、炭酸の同化作用に於いて、温度係数を持つ暗黒反應は酵素反應であり、Katalase の如き酵素が過酸化物を分解して酸素を出す反應であると結論した。



強い同化作用をする葉に特に多量の Katalase が存在するから、 H_2O の分解して生じた H_2O_2 が葉の Katalase に依つて、分解されると云ふ假定が生れる。且 Katalase の作用として今日迄 H_2O_2 を分解する以外の能力は分つてゐない。故に同化作用で生ずる酸素は炭酸からでなく、水が光化学的に分解して生じた H_2O_2 から發生するのである。同化作用系数 CO_2/O_2 が正確に 1 に等しいことは、反應中間生成體が何も累積せず、この部分反應で、フオルアルデハイド迄進むことを意味してゐる。

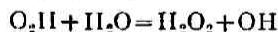
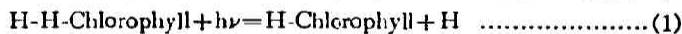
Chlorophyll a, b の両者は兩様な化學構造を持つてゐるから、同化作用には同じ作用をなすと考へられ、両者が同時に存在することは、各々の吸收帶を異にし、光を吸收する量を多くせんとする生物學的適應性に由來するのであらう。

Carotinoid は同化作用に於いて、Chlorophyll と同様な作用をもたず、葉の黄色の色素の吸光範圍の光を遮蔽しても、同化作用には少しも影響しない。恐らく Carotinoid と Xanthophyll は Chlorophyll の光酸化を保護するための役目をなすのであらう。

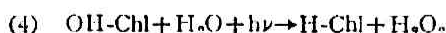
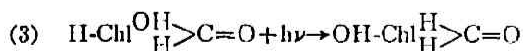
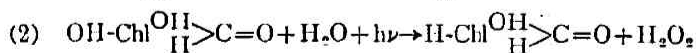
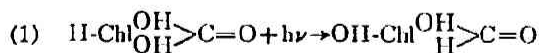
同化作用は結局次の化學的部分反應に分離しうる。

- i) Chlorophyll と炭酸又は炭酸化合物との結合。
- ii) 炭酸分子内の原子間の結合を弛め水素原子の受働體となる變化 (I. 光化學反應)。
- iii) 炭酸の階段的還元と共に、Chlorophyll の脱水素。
- iv) Chlorophyll に結合した H_2O の分解 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 即ち Chlorophyll の還元 (II. 光化學反應)。
- v) Katalase に依る H_2O_2 の除去 (溫度係數を持つ酵素反應、 O_2 發生)。

である。この機構に従ひ、J. Franck²³⁾ は多少修正を加へて、次の如き化學式で表はしてゐる。



(1) に依りて Chlorophyll から 1 個の水素原子が解離して、基が生じ、水素原子が酸素を消費し盡すまで存在する。monodehydro-Chlorophyll のもう 1 個の水素原子も解離して Dehydro-Chlorophyll 迄進む。その割合は炭酸の濃度に依る。かくして monodehydro-Chlorophyll より反應が進む。



此の式に依り, O. Warburg の實驗に依る炭酸1個の還元に4量子必要なること, 同化作用係数が1に等しいこと, 及び水の分解に必要なエネルギーは, 光のエネルギーと及び2個のOHの結合のエネルギーより得られること等に依り實驗的事實を満足しうる. Kautskyの螢光の實驗はよくこの説と一致する. 即ち最初極大螢光強度の増加するのは, H-Hchl から H-Chl の生ずるのに相當し, 減衰は同化作用の起るのに相當する. これに對して K. Wohl²⁴⁾ は次の如く論じてゐる. 同化作用の生成物が $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ でありとせば 155Kcal であるが, 暗黒反應の起りうる中間體は最終生成體よりも高い熱力學的ポテンシャルを持たねばならぬ. 上述の機構よりすれば全反應は

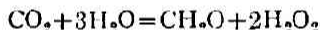


となり, 此の反應には少くとも 188Kcal 必要であり, 赤の4量子 1mol では 167.5Kcal であるから, エネルギー的に困難がある.

H_2CO_3 の第1の OH 基を H で置換するには 21Kcal を要し, 第2のものは 16Kcal を要するが, Chlorophyll に對する OH の結合は H のそれより, 22Kcal 少いと假定すると丁度 Franck の説は合理的に見えるが, 此の假定は無理であり, 上の反應は起り得ない.

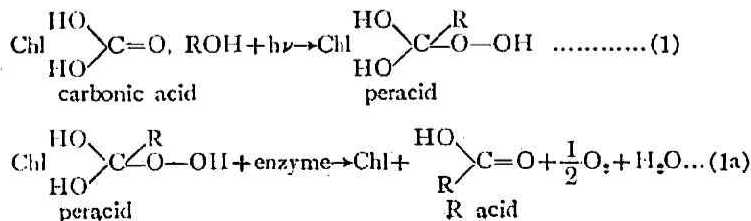
b) J. Franck と K. F. Herzfeld の機構

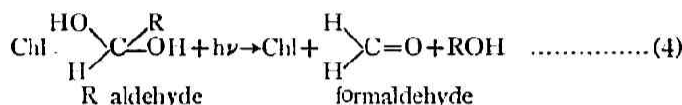
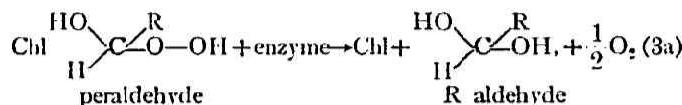
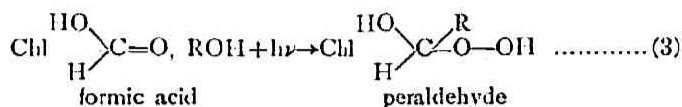
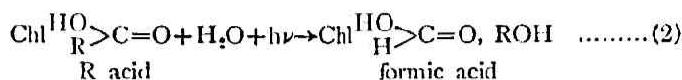
R. Willstätter 及び A. Stoll の機構に於いて, 同化作用の起る以前に, 酸素と光の作用で Chlorophyll が Dehydrogenation を受ける豫備反應, 即ち同化作用の起るには酸素が必要缺くべからざるものと考へたが, Gaffron²⁶⁾ は之を反證する實驗を示し, 且つ



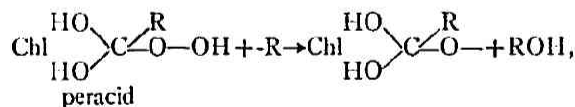
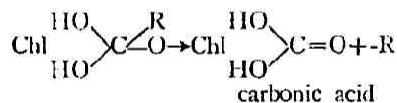
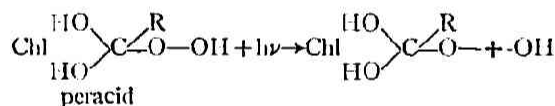
なる反應が 188Kcal を要し, 赤光4量子より得る 168Kcal ではエネルギー的に不足を來たす故にかゝる機構は正常でない. 故に之を他の方法で説明した. 即ち光飽和の現象を光で誘起する光化學反應と, 連鎖反應で進行する逆反應に歸因すると假定する. 先づ H_2O_2 の代りに, 5乃至 10Kcal だけエネルギーの少い過酸化物が生成すると假定すればエネルギー關係は満足される. 且つ光の強度の小なる時に於いても誘導期間の小なる事實は, 第1の光量子を吸収した時既に植物中に過酸化物が作られると考へるべきである. 故に炭酸がこの過酸化物に變化するに必要なエネルギーは, 赤光のエネルギー 42Kcal よりは大であり得ない. 故に此の考へよりして, 植物中で Chlorophyll と炭酸の複合物が, 葉中に存在する原形質の蛋白である ROH なる有機物質と結び付いて居り, R と OH との結合は 70Kcal であるとする. Chlorophyll はその蛋白の表面に, 二元瓦斯の如く單分子層で吸着され, 且つ新陳代謝の生成體である有機酸類により, 水との直接の接觸も保護されてゐると考へる. 何故ならば, 水と接する Chlorophyll は螢光を出し得ないからである.

以上の假定よりして同化作用は, 次の機構に従つて, 進むものと想像される.

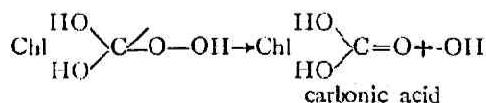
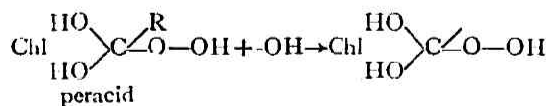




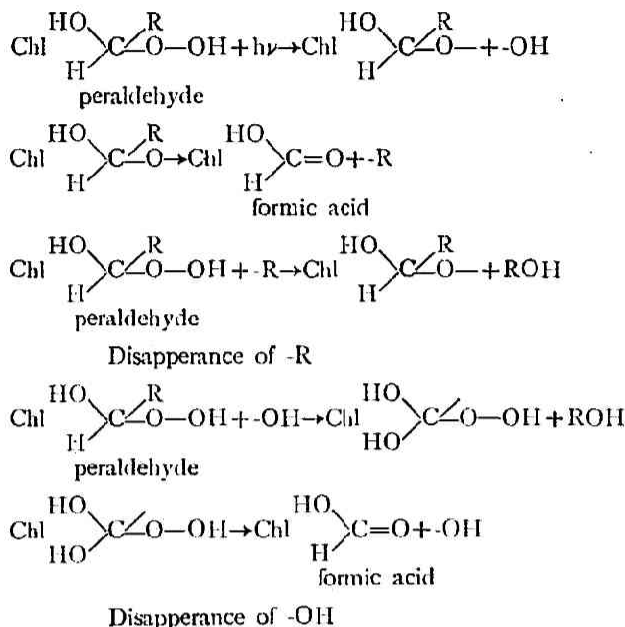
上述の過酸化物が同化作用の中間体であると云ふ假定は、炭酸や蟻酸の光還元は、アルデハイドの蟻酸や炭酸への光酸化の逆反応と類推して考へうる。此の過酸化物に於いて、-OH と -O との結合のエネルギーは、生成熱より計算して、40Kcal 以下であり、Chl-peracid 又は Chl-peraldehyde 等の複合物が光量子を吸収するときは、何時でも -OH が遊離される。この事實は、連続光源又は断続光源の兩者に於いて、光飽和の現象の説明として、連鎖反応として進む處の peracid の炭酸や ROH への逆反応、及び peraldehyde の formic acid や ROH への逆反応を考へる。此際 -R と -OH とが連鎖になる。



Disappearance of -R



Disappearance of -OH



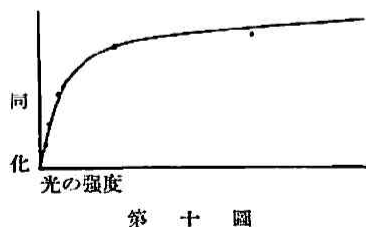
各々の式に現はれる物質の濃度の變化が、平衡の照射に於いて零であると置いて、計算を進めると結局連続光源の場合には次の式を導き得る。

$$KI = v / (1 - v^2 / V_{\max}^2)$$

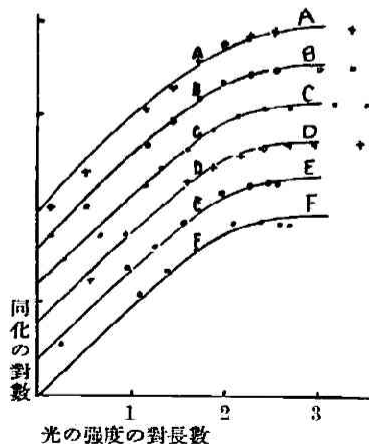
此處に I は光の強さ、 V は毎秒生ずる酸素の體積で、 V_{\max} は光飽和に於て、極大收量を得る場合の酸素の體積である。 K は

$$K = (N/4)(k_1/l)$$

で N は Chlorophyll 分子の總數を現はし、 k_1 は Chlorophyll に吸着された炭酸が、peracid になる光反應の速度恒數である。上の式を第十圖に示す黒點は O. Warburg の測定値である。第



第十圖



第十一圖

十一圖は同化作用收量及び光の對數を用ひ A~D は Smith の E~F は Emerson の測定値である。

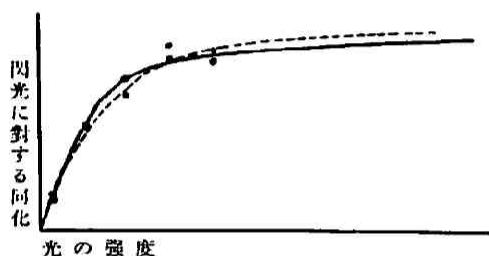
断続光源に於ける光飽和に對する式として、

$$\frac{(1-v/v')^{\frac{1}{2}}-v/V_{\max}}{(1-v/v')^{\frac{1}{2}}+v/V_{\max}} = \exp\left\{-2\frac{v'}{V_{\max}}\left(1-\frac{v}{v'}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}$$

を得る。\$V_{\max}\$ は飽和に於いて1個の閃光により生ずる酸素の體積、\$v\$ は1個の閃光に依り生ずる酸素の體積、\$v'\$ は \$v'=(N/2)k_1\tau\$ で \$\tau\$ は閃光の繼續時間である。上の式は種々の論議に不便であるので、Kohn は次の簡略式を導いた、

$$1-v/V_{\max} = \exp.(-kI).$$

第十二圖に於いて、黒點は Emerson Arnold との測定値を表はし、連續曲線は式より計算したるもの、點線曲線は \$1-v/V_{\max} = \exp.(-0.575 I)\$ より計算したものである。この點線



第十二圖

が一致しない主な原因は、光の弱い場合、炭酸及び蟻酸の濃度が、光飽和の際と異なるためである。

上の機構を生物學的に考察して、例へば光が強烈なる場合は、逆反應に依りて、光合成の速度を制限し、アルデハイドの生成過剰を妨害し、又炭酸の供給不足の際は、

呼吸作用の生成物たる有機酸を利用してアルデハイドを作る等である。

c) R. Emerson と W. Arnold²⁷⁾ の動力學

Emerson と Arnold の断続光源に於ける實驗は前述したが、その結果より次の動力學を提出してゐる。

同化作用單位及び連續光源と断続光源とでの同化作用の最大速度を知りて、光反應と暗黒反應の一循環を完了するに要する平均時間を計算し得る。即ち同化作用に關與する1個の同化作用單位が光反應を終了し、直ちに暗黒反應がそれに續いて起り、次に再び光反應を起す様な循環を繰返すと想像する。故に一つの循環の平均時間は高温よりも、低温の方が一層長い。此の循環に要する時間、\$S\$ を計算するために、\$c\$ を Chlorophyll 含量とし、\$m\$ を飽和に於いて、1個の閃光で得る收量とする。\$Q\$ を連續光源での飽和に於ける毎秒の收量とする。\$c\$ を細胞 1mm 毎の mol 數で表はす。\$m\$ は光反應を行ひうる單位の數の測度として用ふ。

\$S\$ が光反應と暗黒反應を行ふ平均時間であるから、その短時間に就いて考ふれば、\$m/S\$ は連續光源での最大收量に相當する。

$$\therefore Q = \frac{m}{S} \text{ or } S = m/Q$$

これに測定値を代入して、\$m\$ は溫度に關係なく \$2.52 \times 10^{-12}\$、\$Q\$ は \$25^\circ\text{C}\$ で \$2.08 \times 10^{-10}\$ mol である。

$$\text{故に } S = 1.2 \times 10^{-2} \text{ 秒}$$

又此の \$S\$ を閃光の後の暗期の繼續時間を示す曲線からも得る。一つの循環の平均値(光反應の繼續時間は、暗黒反應の時間に對して無視しうる)は光反應の生産物の半量を変化さすに必要な時間と考ふれば大約暗黒反應の時間に等しくなる。第三圖より、\$25^\circ\text{C}\$ に於いて暗黒反應は 0.035 秒以下で完了する。故に此の半分の時間で、光反應の生成物の半量を変化しうると考へら

る。故に此の方法よりして、

$$S=0.017\text{秒}$$

となる。これは m/Q の値と大體一致してゐる。低温での Q の値は、同化作用の温度係数から分り、その際の S の値は、その温度に相當する暗黒反應の時間からの値と又よく一致する。故に 25°C での一循環に要する時間は 0.01 秒より 0.02 秒の間であることが分る。

先の實驗より光反應は光の強度に對して、一次であることを知る。光反應を行はんとする單位の數を N とする。その内光の作用で活性化され暗黒反應を行ひうる様になつた單位の數を n とする。

$$N+n=K \dots\dots\dots(1)$$

で K は實驗に使用する細胞に就いての恒數であり、細胞の Chlorophyll 含量に比例する。單位が光反應を行ふ速度 R は、光の強度と、 N とに比例する。

$$R=AIN \dots\dots\dots(2)$$

I は光の強度であり、 A は

$$N+h\nu \rightarrow n$$

なる反應の速度恒數である。(2)より

$$\frac{dN}{dt} = -AIN \dots\dots\dots(3)$$

(3)より、

$$N = Ce^{-\int AIdt}$$

時間 $t=0$ に於いては

$$N=C$$

長い暗黒反應を終了した時では、同化作用單位の總數が光反應をしないから、

$$n=0 \text{ かつ } N=K \dots\dots\dots(4)$$

故に

$$N = Ke^{-\int Idt} \dots\dots\dots(5)$$

閃光の全エネルギー E は

$$E = \int Idt$$

E を一定にして、 I と時間とを變へうる。故に E を一定にして、種々 I での反應速度を得る。然し光源より出る E が一定であつても、細胞に吸収されるエネルギーは光源の光度の變化に伴ひ出る光の波長が異なるために一定ではないが大體一定と見做す。

N_1 を閃光の終りに於いて、殘存せる N の値とせば、(5)より

$$N_1 = Ke^{-\int Idt}$$

$K-N_1$ は活性化された單位の數、之を M とせば、

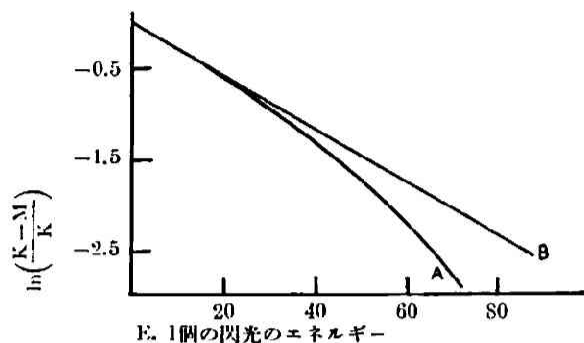
$$M = K - N_1$$

又は

$$M = K - Ne^{-\int Idt} \dots\dots\dots(7)$$

$$\frac{K-M}{K} = e^{-\int Idt}$$

$$\log \frac{K-M}{K} = -A \int I dt \dots\dots\dots (8)$$



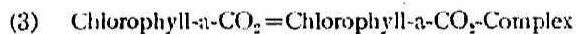
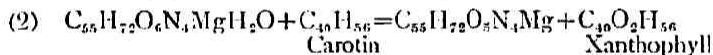
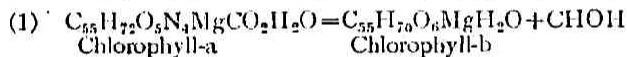
第十三圖

$\log \frac{K-M}{K}$ と $\int I dt$ の関係より得る直線の傾斜は、 $-A$ に相当する。この作図は前出の第七圖より得られる。 $\int I dt$ は光源の光度に比例し、 M は第七圖の曲線での各點の高さに比例し、 K は c に、即ち Chlorophyll の含量に比例し、曲線の最高値に比例する。第十三圖はこれを表はす。圖中曲線 A は、 $K=14.5$ として、 I と $\log \frac{K-M}{K}$ との関係である。 $K=$

15.5 とすると、(8) と一致する曲線 B を得る。

d) E. C. C. Baly²⁵⁾ の動力學

Baly は同化作用の機構として次の如きものを假定してゐる。即ち Chlorophyll-a と炭酸の複合物が光反應で Chlorophyll-b と CH_2O となり、暗黒反應は Chlorophyll-b が Carotin に依り、Chlorophyll-a と Xanthophyll となる反應と考へ、即ち



此等の反應の速度が平衡状態に於いて等しいと置いて、

$$y = k_1 I (bA - x) = k_2 x e^{-Q'/RT}$$

y は平衡に於ける速度、 A は光に照射されつゝある面での Chlorophyll の總濃度、 b は炭酸との複合物となつて存在する部分とす。 k_1 及び k_2 は光反應及び暗黒反應の速度恒数である。次の式を得る。

$$\log \frac{y}{K-y} = \log \frac{k_2}{k_1 I} - \frac{Q'}{T}$$

但し $K = k_1 b A$

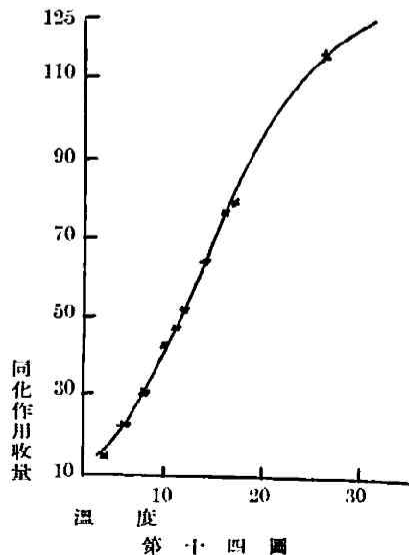
$$Q' = Q/2.303R$$

Emerson は十の異なる温度での収量を測定してゐる。その測定値は

$$\log \frac{y}{130-y} = 22.88400 - 6573.8/T$$

で表はされる。第十四圖で十字は Emerson の測定値を、曲線は上の式より表はしたものである。

Baly は猶光の強度、炭酸の濃度、毒作用等の影響



第十四圖

に關するそれぞれの場合の式を發表してゐるが、彼の假定する如き同化作用の機構は、他の文獻には見られぬ特殊な部分があるので以上に止める。

〔IV〕 人工的炭酸同化作用

自然に於ける炭酸の同化は上述の如く甚だ複雑な過程を以つて進行するが、その炭酸の同化作用を *in vitro* で行つた實驗例がある。今これに就いて二、三紹介しよう。

a) E. C. C. Baly²⁹⁾ の實驗

炭酸の同化作用が



で起るものとすれば、112Kcal に相當する 2550 Å の紫外線でこの反應が起りうる筈である。Baly は石英管内の水中に CO_2 の泡を通しつゝ、2000 Å の紫外線を當て事實 CH_2O の生ずるのを認めた。又アルミニウムの粉末を水中に浮遊させて居き、 CO_2 を通じつゝ紫外線を當てると、アルミニウムの表面に Al_2O_3 が生じ、其處に CO_2 を吸着して表面で炭酸の還元が行はれる。

自然の同化作用は紫外線でなく、可視光線のみを利用してゐるが、それと同様に可視光線でこの炭酸の還元を見るために、可視部に吸収を持ち且つその表面が CO_2 を吸着しうる様な水に難溶性の有色鹽類を觸媒として使用した。例として Co 又は Ni の炭酸鹽を水中に浮遊せしめ、 CO_2 の泡を吹き送つて全部が一樣に散亂する様にし、クングステン線條の電燈で數時間照らす。露光の後觸媒を濾過し、水溶液を減壓低溫で蒸發し、殘渣をメチルアルコールで抽出したるに少量の炭水化物を得た。但し此光に照射した水溶液中には CH_2O は全く檢出されない。水 1500 c.c. 中に 11.5 gr. の炭酸鹽を用ひ、100watt の電球 6 吋の距離から 2 時間露光すると、0.035 gr. の炭水化物を得る。この際に自然の同化作用の如き酸素の發生は認められぬ。E. K. Rideal³²⁾ に依れば、 CO_2 の酸素原子の殘餘親和力で觸媒の表面に吸着され、還元が起ると同時に、酸素原子は觸媒の表面に残る。 NiCO_3 は表面に NiO_2 を生じ黒くなる。かく被毒された觸媒は熱水で洗滌すると回復する。この炭酸鹽は純粹であることが必要で、若し極微量の遊離アルカリが存在しても同化作用は起り難い。炭酸鹽を多く用ひればある程度まで收量は増加する。例へば水 250 c.c. 中に 7.7 gr. の CoCO_3 を用ひれば炭水化物として 0.075 gr. を得た。此の生成物が炭水化物である證據として、

- 1) 濃硫酸に依り炭化されること。
- 2) Benedict の溶液と共に熱して、亞酸化銅の沈澱を生ずること。
- 3) 炭水化物の特性である Molish の反應を呈すること。
- 4) 同じく Rubner の反應を呈すること。
- 5) 鹽酸で加水分解したるものが、著しい還元性を呈すること。

等である。

此の他に觸媒として、Chlorophyll, コロイド状のウラニウム、水酸化第二鐵、マラカイトグリーン、メチルオレンジ等で可視光線でフォルムアルデハイドを生ずる。

上述の炭酸ニツケルを用ひたる際の溫度の影響を測定した。

第 五 表

温度 (°C)	炭水化物の収量 (gr.)	温度 (°C)	炭水化物の収量 (gr.)
5	0.0101	26	0.0648
11.5	0.0281	31	0.0783
17	0.0412	36	0.0238
21	0.0512	41	0.0061

此表より同化作用の収量と温度との関係は、5° と 31°C の間では直線的に増加し、且つ 31°C を越すと、急に収量が減少する。此ことは *in vivo* での反応と類似して居り、Matthaei の実験では最適温度は 36°C となつてゐる。10°C の温度に對する収量の比を、Warburg の *in vivo* に於ける実験と比較するに、

第 六 表

温 度	5~10°	10~20°	20~30°
Q ₁₀ (Baly)	4.50	2.11	1.54
Q ₁₀ (Warburg)	4.3	2.1	1.6

両者は非常に好く一致してゐる。最適温度の存在すること、且つ同化作用の起り得る温度の上限及び下限の在る點も一致してゐる。故に Baly の *in vitro* の反応も *in vivo* の反応の如く、單なる光反応だけでなく、Blackman 反應に相當する暗黒反應をも含むことが想像される。自然の同化作用とこれらの実験とは、たとへ、反應物質及び生成物が同じであつても、その中間過程が同じく相似であるとは考へられない。

猶 Baly は炭酸鹽での同化作用に於いて、フオルムアルデハイドは全く検出し得ず、炭水化物のみを得たる點より、同化作用の直接反應生成物は Baeyer の説の如きフオルムアルデハイドでなく、炭水化物であると論じてゐるが、多くの研究者はフオルアルデハイド説を支持してゐる。

b) N. R. Dahr³⁰⁾ 等の實驗

Dahr は Baly の同種の實驗をしてゐる。CO₂ の發生裝置から一つは電導度水のための容器へ、他は水と觸媒の入つた容器へ導き、同時に同時間熱帶の太陽光線に當て、後者には常に必ず少量の CH₂O が検出され、前者には全く CH₂O が存在しないことを示し、此處に生ずる CH₂O が決して偶然の不純物に依るのでないことを明確にした。多數の實驗を行つてゐるが、その内やゝ定量的なものを擧げる。露光時間は何れも4時間である。

第 七 表

實 験	可視光線に依る CH ₂ O の%	紫外線に依る CH ₂ O の%
CO ₂ passed in conductivity water	not much	0.00002% by vol.
“ + MnCl ₂ solution	0.0008% by vol.	0.00087 “
“ + Nickel carbonate	0.00008 “	0.000083 “
“ + Copper sulphate	0.000081 “	0.000033 “
“ + Copper carbonate	0.0006 “	0.00063 “
“ + Copper acetate	0.00004 “	0.000043 “
“ + Chromium oxide	0.00006 “	0.000061 “
“ + Malachite green	0.00006 “	0.000066 “
“ + Cobalt chloride	0.00004 “	0.000042 “
“ + Nickel sulphate	0.00004 “	0.00004 “
“ + Uranium nitrate	0.00005 “	0.000053 “

次に炭酸瓦斯の代りに、重炭酸ソーダの3%溶液を用ひ、200~250c.c. のガラス容器に封入して、太陽光線に40時間乃至60時間露光したるに炭酸=ツケル、酸化コバルト、炭酸銅、醋酸銅、水酸化第二鉄コロイド等の觸媒のあるときは常に少量の CH_2O を検出した。然し糖への重合は見られない。此際ガラス器の代りに、石英管を用ひると、 CH_2O の收量が増すが同様糖類は検出されない。發生機の炭酸瓦斯が、普通の炭酸瓦斯よりも CO_2 の同化に一層有效であらうとの考へのもとにアルカリ土金属の炭酸鹽をフラスコの底に置き上より $\frac{1}{20}\text{N}$ の鹽酸を滴下して、全體を日光に露し、生ずる CH_2O を見た。その結果を第八表に示す。

第 八 表

實 験	露光時間	結 果
BaCO_3 をフラスコに入れ鹽酸を滴下す	4時間	0.0002% CH_2O 糖無し
CaCO_3 "	"	0.00018% CH_2O
SrCO_3 "	"	0.00018% CH_2O
NaCO_3 "	"	0.00018% CH_2O
BaCO_3 に水のみ滴下	"	CH_2O 及糖無し
水のみ上より鹽酸を滴下	"	"
BaCl_2 の水溶液	"	"
BaCO_3 水溶液を石英管に入れる	"	0.00025% CH_2O 糖無し

Butherow は CH_2O は稀アルカリと熱するとき糖類に重合する實驗をしたが、光に依る重合はさきに Baly 及びその共同者の實驗を紹介した。Dahr も同様な研究をしてゐる。3%の CH_2O 水溶液に種々の觸媒を入れ、封入したガラス管を數十時間露光した。その結果の一部を示す。

第 九 表

實 験	露光時間	結 果
3% CH_2O	100時間	糖なし
" + Ferric chloride	40	糖検出さる
" + Chlorophyll	40	糖あり、上より少し
" + Zinc oxide	70	極微量の糖あり
" + Methyl orange	50	"
" + Methylene blue	70	"
" H_2O + nickel carbonate	20	少量の糖あり
" + FeSO_4	90	"

要するに炭酸瓦斯が光で CH_2O に還元されるには、鹽化マンガン、炭酸コバルト、硫酸銅、醋酸銅、炭酸銅、酸化クロム等の有色無機鹽類がこの反應の觸媒として有効であり、特に鹽化マンガンが最も收量がい。Baly の實驗では、=ツケル、コバルトの炭酸鹽では CH_2O を生ぜず直接に炭水化物になる結果を得てをり、炭水化物が同化作用の直接生成物であると論じてゐるが、Dahr はやはり CH_2O が同化作用の反應生成物であるといふ結果を得てゐる。

Willstätter と Stoll の反應機構は、前述したが、Dahr²⁴⁾ と Gapola は次の如き機構を提出してゐる。即ち炭酸が Chlorophyll の存在で、光に依り還元され先づ CO と Chlorophyll の過酸化化物になり、この活性化された CO が H_2O と反應して CH_2O と O になる。もう一つの酸素は Chlorophyll の過酸化化物の分解に依ると考へ、此の Chlorophyll の過酸化化物の分解が熱反應で溫度係数を持つと考へてゐる。従つて鹽化マンガンは有色鹽類としての性質の他に、水に

難溶性で、且つ還元力を持ち CO_2 の CO への還元を容易にする故に特に有効であると論じてゐる。

結 語

以上を要約すれば、Chlorophyll は葉中に於いて、その蛋白の表面に単分子層に吸着されて存在し、空中の炭酸瓦斯と、水とにより、光反応と恐らく Katalase に依る暗黒反応を経て、フォルムアルデハイドと酸素となる。此の際一個炭酸分子を還元するのに、Chlorophyll 分子が、500~2500個を要する。一方 *in vitro* に於いて、有色難溶性の Ni や Co の炭酸鹽や MnCl_2 等は、炭酸瓦斯と水とで、複雑な炭水化物又はフォルムアルデハイドを生成する。

文 献

- 1) Spoehr, H. A., *Biochem. Z.*, **57**, 95 (1913).
- 2) Moore B. & Webster, *Proc. Roy. Soc.*, **90**, 168 (1918).
- 3) Klein & Wener, *Biochem. Z.*, **169**, 361 (1926).
- 4) Grafe & Barker, *Bot. Ges.*, **27**, 431 (1909); **29**, 19 (1909).
- 5) Baly, E. C. C., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **116**, 212 (1927).
- 6) Dahr, N. R., *J. Phys. Chem.*, **37**, 524 (1933).
- 7) Baly, E. C. C., *J. Chem. Soc.*, 119, 1025 (1921).
- 8) Willstätter, R. & Stoll, A., "*Untersuchungen über die Kohlensäure*", p. 86, Berlin (1918).
- 9) Spoehr, H. A., "*Photosynthesis*" p. 92 (1926).
- 10) *ibid.*
- 11) Warburg, O. & Negelein, E., *Z. Physik. Chem.*, **102**, 235 (1922); **106**, 191 (1923).
- 12) Warburg, O., *Biochem. Z.*, **100**, 258 (1919).
- 13) Willstätter, R. & Stoll, A., *loc. cit.*
- 14) Gaffron, H. & Wohl, K., *Naturwiss.*, **24**, 81 (1936); **24**, 103 (1936).
- 15) Willstätter, R. & Stoll, A., *ibid.*, **21**, 252 (1933).
- 16) Emerson, R. & Arnold, W., *J. Gen. Physiol.*, **15**, 391 (1932); **16**, 196 (1933).
- 17) Franck, J. & Helzfeld, K. F., *J. Chem. Phys.*, **5**, 237 (1937).
- 18) Kohn, H. L., *Nature.*, **137** (1936).
- 19) Kautsky, H. & Hirsch, A., *Naturwiss.*, **19**, 964 (1931); Frank, J., *ibid.*, **23**, 226 (1935).
- 20) Franck, J. & Wood, R. W., *J. Chem. Phys.*, **4**, 551 (1936).
- 21) Weiss, J., *Naturw.*, **157**, 997 (1936).
- 22) Willstätter R. & Stoll, A., *loc. cit.*, *Naturwiss.*, **20**, 955 (1932).
- 23) Franck, J., *Naturwiss.*, **23**, 226 (1935).
- 24) Wohl, K., *Z. Physik. Chem. [B]*, **31**, 152 (1935).
- 25) Franck, J. & Helzfeld, K. F., *loc. cit.*
- 26) Gaffron, H., *Naturwiss.*, **23**, 526 (1935).
- 27) Emerson, R., Arnold, W., *J. Gen. Physiol.*, **16**, 196 (1933).
- 28) Baly, E. C. C. *Nature.*, **134**, 933, 938 (1934); *Proc. Roy. Soc. [A]*, **149**, 596 (1935).
- 29) Baly, E. C. C. & co-workers, *J. Chem. Soc.*, 119, 1025 (1921); *Proc. Roy. Soc. [A]*, **112**, 393 (1929).
- 30) Dahr, N. R. & co-workers, *J. Phys. Chem.*, **29**, 926 (1925); **35**, 1418, 1424 (1932); **36**, 567 (1932); **37**, 524 (1933); **39**, 398 (1935).